

Rec'd PCT/PTC 11 MAR 2005

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

REC'D 01 MAR 2005

WIPO

PCT



Référence du dossier du déposant ou du mandataire	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/PEA416)	
Demande internationale No. PCT/FR 03/02697	Date du dépôt international (jour/mois/année) 11.09.2003	Date de priorité (jour/mois/année) 11.09.2002
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C07C329/16		
Déposant RHODIA CHIMIE		

- Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
- Ce RAPPORT comprend 6 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent 17 feuilles.

- Le présent rapport contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- I ☒ Base de l'opinion
- II ☐ Priorité
- III ☒ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon la règle 66.2(a)(ii) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 19.03.2004	Date d'achèvement du présent rapport 02.03.2005
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international  Office européen des brevets - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tél. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Fonctionnaire autorisé English, R N° de téléphone +31 70 340-2860 

PCT/FR 03/02697

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)) :

1-117 telles qu'initialement déposées

1-43 reçue(s) le 18.10.2004 avec télécopie

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: _____, qui est:

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, nos :
- ☐ des dessins, feuilles :

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport.)

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n°

PCT/FR 03/02697

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

III. Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle

1. La question de savoir si l'objet de l'invention revendiquée semble être nouveau, impliquer une activité inventive (ne pas être évident) ou être susceptible d'application industrielle n'a pas été examinée pour ce qui concerne :

- ☐ l'ensemble de la demande internationale,
- ☒ les revendications nos 1,7-9,14,15,23,25,26,40,41 (partiellement)
parce que :
 - ☐ la demande internationale, ou les revendications nos en question, se rapportent à l'objet suivant, à l'égard duquel l'administration chargée de l'examen préliminaire international n'est pas tenue d'effectuer un examen préliminaire international (*préciser*) :
 - ☐ la description, les revendications ou les dessins (*en indiquer les éléments ci-dessous*), ou les revendications en question ne sont pas claires, de sorte qu'il n'est pas possible de formuler une opinion valable (*préciser*) :
 - ☐ les revendications, ou les revendications nos en question, ne se fondent pas de façon adéquate sur la description, de sorte qu'il n'est pas possible de formuler une opinion valable.
- ☒ il n'a pas été établi de rapport de recherche internationale pour les revendications nos 1,7-9,14,15,23,25,26,40,41 (partiellement) en question.

2. Le listage des séquences de nucléotides ou d'acides aminés n'est pas conforme à la norme prévue dans l'annexe C des instructions administratives, de sorte qu'il n'est pas possible d'effectuer un examen préliminaire international significatif :

- ☐ le listage présenté par écrit n'a pas été fourni ou n'est pas conforme à la norme.
- ☐ le listage sous forme déchiffrable par ordinateur n'a pas été fourni ou n'est pas conforme à la norme.

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté

Oui: Revendications 1-39,41-43

Non: Revendications 40

Activité inventive

Oui: Revendications 1-38,43

Non: Revendications 39-42

Possibilité d'application industrielle

Oui: Revendications 1-43

Non: Revendications

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Concernant le point III

Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle

Le rapport de recherche international était incomplet en ce qui concerne une partie de l'étendue des revendications 1,7-9,14,15,23,25,26,40,41. Il n'était complet que pour les composés des revendications 2 et 42 (version initiale).

Par conséquent, il n'est pas possible d'effectuer un examen préliminaire international complet sur les revendications 1,7-9,14,15,23,25,26,40,41 (règle 66.1(e) PCT).

Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Il est fait référence aux documents suivants:

- D1:** R.N. Haszeldine, Journal of the Chemical Society, 1952, 2504-2513
- D2:** T. Gouyon, et al., Journal of Organometallic Chemistry, 1990, 394(1/3), 37-44
- D3:** A. Posta, et al., Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1973, 39(10), 2801-2807
- D4:** P. Delduc, et al., Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1988, (4), 308-310

Les documents D1-D3 n'ont pas été cités dans le rapport de recherche international.

1. Objet des revendications

La présente demande concerne des composés de formule $Rf-C(X)(Z_4)-S-C(=S)-Z_1$ (revendications 1-18), leur préparation (revendications 19-22), leur utilisation pour la synthèse de plusieurs composés par addition radicalaire (revendications 23-27, 32,33,43) et les composés produits de cette synthèse (revendications 28,34,39 partiellement, 40-42). Elle concerne également l'utilisation de ces derniers produits pour la préparation d'autres composés (revendications 35-38), ainsi que ces autres composés per se (revendication 39 partiellement).

2. Nouveauté

La présente demande ne remplit pas les conditions énoncées dans l'article 33(1) PCT, l'objet de la revendication 40 n'étant pas conforme au critère de nouveauté défini par l'article 33(2) PCT.

Document D1 décrit 2,3-dibromo-1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane (page 2511, lignes 22-27) qui est un composé de la revendication 40 où X représente un atome de brome, Rf représente un groupe trifluorométhyle et Z₄ représente un atome d'hydrogène.

Document D2 décrit 1,2-dibromo-1,2-difluorononane (page 43, composé 6) qui est un composé de la revendication 40 où X représente un atome de brome, Rf représente un atome de fluor, l'un Z₄ représente un groupe heptyle et l'autre Z₄ représente un atome d'hydrogène.

Document D3 décrit 1,2-dibromo-1,2-difluoroéthane (page 2805, composé IV) qui est un composé de la revendication 40 où X représente un atome de brome, Rf représente un atome de fluor et Z₄ représente un atome d'hydrogène.

3. Activité inventive

La présente demande ne remplit pas les conditions énoncées dans l'article 33(1) PCT, l'objet des revendications 39-42 n'impliquant pas une activité inventive telle que définie par l'article 33(3) PCT.

Le document D4, qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet des revendications 1-43, pour autant qu'elles sont nouvelles, décrit des xanthates S-alkyles et S-acyles R-S(C=S)OR' et leur utilisation comme source de radicaux R· qui sont piégés par divers alcènes. Les radicaux de D4 sont structurellement différents de ceux de la présente invention.

Le problème que se propose de résoudre la présente invention peut donc être considéré comme étant la provision d'autres composés comprenant un groupement thiocarbonylsulfanyle utiles comme source de radicaux. Ce problème est résolu par le demandeur en utilisant les composés de formule (I) de la revendication 1.

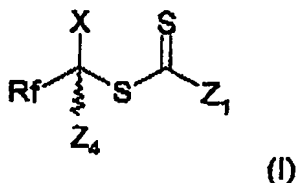
Il n'y a aucune suggestion dans D4, ni ailleurs dans l'art antérieur, que les composés de

formule (I) pourraient former les radicaux qui sont assez stabilisés pour être utiles dans des réactions synthétiques des types des revendications 32,35-38. La solution proposée dans les revendications 1-38,43 de la présente demande, pour autant qu'elles sont nouvelles, est donc considérée comme inventive (article 33(3) PCT).

Les composés des revendications 39-42 sont les produits des réactions des composés de formule (II) ou de la dimérisation des radicaux de formule $XZ_4RfC\cdot$. Le demandeur n'a pas montré que ces composés indiquent un effet technique étonnant. En l'absence d'un tel effet étonnant, aucune activité inventive ne peut être reconnue pour objet des revendications 39-42.

REVENDICATIONS

1. Composé de formule générale (I) :



5 dans laquelle

- X est ou comporte un atome métalloïde choisi parmi les atomes d'halogène (Hal) choisis parmi Cl, Br, I, les chalcogènes et les atomes métalloïdes de la colonne de l'azote, le groupe X étant porteur de la liaison avec le reste de la molécule,

10 - Z₁ représente un groupe choisi parmi :

(i) les groupes alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés ou les hétérocycles,

(ii) un groupe -OR^a ou -SR^a dans lequel R^a est un groupement choisi
 15 parmi :

- un groupement alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle, ou bien une chaîne polymère ;

20 - un groupement -CR^bR^aPO(OR^d)(OR^e) dans lequel :

- R^b et R^a représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, perfluoroalkyle, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle, ou bien encore un groupement -NO₂, -NCO, CN, ou un groupement choisi
 25 parmi les groupements de type -R^f, -SO₃R^f, -OR^f, -SR^f, -NR^fR^g, -COOR^f, -O₂CR^f, -CONR^fR^g, -NCOR^fR^g, dans lesquels R^f et R^g désignent chacuns, de façon indépendante, un groupement alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalcényle, cycloalcynyle, aryle, éventuellement
 30 condensé à un hétérocycle, alkaryle, arylalkyle, hétéroaryle,

- ou bien R^b et R^c forment ensemble avec l'atome de carbone auxquels ils sont rattachés un groupement $C=O$ ou $C=S$ ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle ; et
- R^d et R^e représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un radical répondant à une des définitions données ci-dessus pour le groupement R^f ;

- ou bien R^d et R^e forment ensemble une chaîne hydrocarbonée comportant de 2 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un groupement choisi parmi $-O-$, $-S-$ et $-NR^h-$; où R^h répond à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement R^f ;

(iii) un groupement $-NR^iR^j$, dans lequel :

- R^i et R^j représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi un groupement alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, ester, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien encore un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle ; ou
- R^i et R^j forment ensemble une chaîne hydrocarbonée, comportant de 2 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un groupement $-O-$, $-S-$, ou $-NR^h-$, où R^h répond à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement R^f ;

- Z_4 représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou cycloalkyle, et

- R_f représente

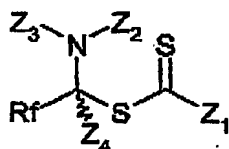
- (i) un atome d'halogène, de préférence le fluor ;
- (ii) fluoroalkyle ;
- (iii) un radical aryle poly- ou per-halogéné, ou
- (iv) un radical choisi parmi R_A-CF_2 , $R_A-CF_2-CF_2-$, $R_A-CF_2-CF(CF_3)-$, $CF_3-C(R_A)F-$ et $(CF_3)R_A-$ avec R_A choisi parmi un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés ou les hétérocycles,

et les sels de tels composés.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que X représente un
5 groupe $-NZ_2Z_3$, $-OZ_5$ ou un atome d'halogène (Hal) choisi parmi Cl, Br et I, où
- Z_2 et Z_3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène,
un groupe choisi parmi les alkyles, cycloalkyles, aryles, et les groupements
électroattracteurs, étant entendu que l'un au moins des radicaux Z_2 et Z_3
10 présente avantageusement un effet électroattracteur vis-à-vis de la densité
électronique de l'atome d'azote auquel ils sont liés,
- Z_2 et Z_3 peuvent être liés pour former un hétérocycle avec l'atome d'azote,
- Z_5 représente un atome d'hydrogène, un groupe choisi parmi les alkyles,
cycloalkyles, aryles ou les groupements électroattracteurs vis-à-vis de la densité
électronique de l'atome d'oxygène auquel il est lié.

15

3. Composé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il répond à la formule
générale (Ia) :



Formule (Ia)

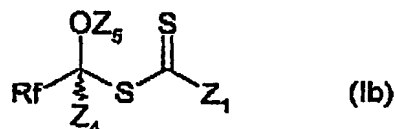
20

dans laquelle Z_1 , Z_2 , Z_3 , Z_4 et Rf sont tels que définis dans la revendication 1.

4. Composé selon la revendication 3, dans laquelle Z_2 et Z_3 représentent,
indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe choisi parmi
25 les alkyles, cycloalkyles, aryles, et les groupements électroattracteurs, étant
entendu que l'un au moins des radicaux Z_2 et Z_3 présente avantageusement un
effet électroattracteur vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'azote
auquel ils sont liés.

121

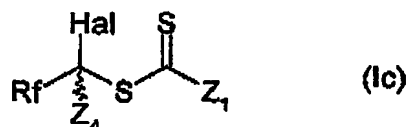
5. Composé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il répond à la formule générale (Ib) :



dans laquelle Z₁, Z₄, Z₅ et Rf sont tels que définis dans la revendication 1.

5

6. Composé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il répond à la formule générale (Ic) :



dans laquelle Rf, Z₁, Z₄ et Hal sont tels que définis dans la revendication 1.

10

7. Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que Z₄ est un atome d'hydrogène.

15

8. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que Rf est un groupement perfluoroalkyle ou un radical aryle poly- ou perhalogéné comportant au moins un atome de fluor.

20

9. Composé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le groupement perfluoroalkyle est le radical trifluorométhyle.

25

10. Composé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5 et 7 à 9, caractérisé en ce que Z₅ ou l'un au moins des groupements Z₂ et Z₃ représente un groupement électroattracteur, comme les groupes acyle, aroyle, carboxyle, alkylloxycarbonyle, aryloxycarbonyle, aralkylloxycarbonyle, carbamoyle, alkylcarbamoyle, arylcarbamoyle, cyano-, sulfonyle, alkylsulfonyle, arylsulfonyle.

11. Composé selon la revendication 10, caractérisé en ce que Z₅ ou l'un au moins des groupes Z₂ et Z₃ représente un groupement électroattracteur acyle, alkylloxycarbonyle ou aralkylloxycarbonyle.

12. Composé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le groupement électroattracteur est choisi parmi les groupes acétyle, t-butoxycarbonyle et benzyloxycarbonyle.
- 5 13. Composé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que l'autre groupe Z_2 ou Z_3 représente un atome d'hydrogène.
14. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que Z_1 représente un groupement $-OR^a$, R^a étant tel que défini
10 dans la revendication 1.
15. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que R^a représente un groupement alkyle.
- 15 16. Composé selon l'une quelconque des revendications 2, 6 à 9, 14 et 15, caractérisé en ce que le groupement Hal est un atome de chlore.
17. Composé selon l'une quelconque des revendications 2, 5, 7 à 9, 14 et 15, caractérisé en ce que Z_5 est un atome d'hydrogène.
20
18. Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il s'agit :
- du dithiocarbonate S-[1-(N-acétylamino)-2,2,2-trifluoroéthyl]-O-éthyle ;
 - du diester de O-éthyle et de S-1-benzoylamino-2,2,2-trifluoro-éthyle de
25 l'acide dithiocarbonique ;
 - de l'ester d'O-éthyle et de S-(1-hydroxy-2,2,2-trifluoro-éthyle) de l'acide dithiocarbonique ;
 - de l'ester d'O-éthyle et de S-(1-acétyl-2,2,2-trifluoro-éthyle) de l'acide dithiocarbonique ;
 - 30 - de l'ester de 1-éthoxythiocarbonylsulfanyl-2,2,2-trifluoro-éthyle de l'acide benzoïque ;
 - de l'ester de O-éthyle et de S-1-chloro-2,2,2-trifluoro-éthyle de l'acide dithiocarbonique.

19. Procédé de préparation d'un composé de formule (Ib) dans laquelle Z_5 est différent de H comprenant :

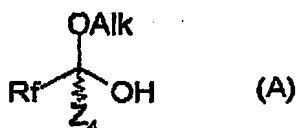
- a. la mise en œuvre d'un composé tel que défini à la revendication 17 et d'un composé Z_5 -Y, où M désigne un sel de métal alcalin et Z_5 est tel que défini dans les revendications 2, 5, 10 à 12 et Y désigne un groupe partant ; et éventuellement
- b. la récupération du produit obtenu.

20. Procédé de préparation d'un composé de formule (Ic) comprenant :

- a. la mise en œuvre d'un composé tel que défini à la revendication 17 en présence d'un agent d'halogénéation ; et éventuellement
- b. la récupération du produit obtenu.

21. Procédé de préparation d'un composé selon la revendication 17 comprenant :

- a) la mise en œuvre d'un composé de formule (A) :



avec un acide minéral et un composé $\text{MS}-(\text{C}=\text{S})-\text{Z}_1$ où Z_1 est tel que défini dans les revendications 1 à 18 et M désigne un métal alcalin et Alk désigne un groupe alkyle ; et le cas échéant

- b) la récupération du produit obtenu.

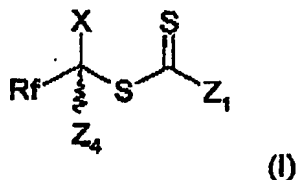
22. Procédé de préparation d'un composé de formule (Ia), ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes :

- a) une substitution nucléophile de la fonction alkoxyde de l'hémiacétal $\text{Rf}-\text{C}(\text{OAlk})(\text{OH})\text{Z}_4$ (A) par addition d'un dérivé $\text{Z}_2\text{Z}_3\text{NH}$ de façon à obtenir un composé de formule $\text{Rf}-\text{C}(\text{NZ}_2\text{Z}_3)(\text{OH})\text{Z}_4$, où Alk désigne un groupe alkyle et où Rf, Z_2 , Z_3 sont tels que définis dans les revendications 1 à 18,
- b) une halogénéation de la fonction hydroxyle du composé obtenu à l'issue de l'étape (a),

- c) une substitution du groupement halogène introduit dans l'étape (b) par un dérivé thiocarbonylsulfanyle sous forme de sel de métal alcalin, $MS-(CS)-Z_1$, où Z_1 est tel que défini dans les revendications 1 à 18 et où M désigne un métal alcalin.

5

23. Utilisation en synthèse organique radicalaire d'un composé de formule (I),



dans laquelle

- X est ou comporte un atome métalloïde choisi parmi les halogènes, les chalcogènes ou les métalloïdes de la colonne de l'azote, le groupe X étant porteur de la liaison avec le reste de la molécule,

10

- Z_1 représente un groupe choisi parmi :

- (i) les groupes alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés ou les hétérocycles,

15

- (ii) un groupe $-OR^a$ ou $-SR^a$ dans lequel R^a est un groupement choisi parmi :

20

- un groupement alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle, ou bien une chaîne polymère ;

- un groupement $-CR^bR^cPO(OR^d)(OR^e)$ dans lequel :

25

- R^b et R^c représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, perfluoroalkyle, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle, ou bien encore un groupement $-NO_2$, $-NCO$, CN , ou un groupement choisi parmi les groupements de type $-R^f$, $-SO_3R^f$, $-OR^f$, $-SR^f$, $-NR^fR^g$, $-COOR^f$, $-O_2CR^f$, $-CONR^fR^g$, $-NCOR^fR^g$, dans lesquels R^f et R^g désignent chacun, de façon indépendante, un groupement alkyle,

30

alcényle, alcynyle, cycloalcényle, cycloalcynyle, aryle, éventuellement condensé à un hétérocycle, alkaryle, arylalkyle, hétéroaryle,

- ou bien R^b et R^c forment ensemble avec l'atome de carbone auxquels ils sont rattachés un groupement $C=O$ ou $C=S$ ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle ; et

- R^d et R^e représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un radical répondant à une des définitions données ci-dessus pour le groupement R^f ;

- ou bien R^d et R^e forment ensemble une chaîne hydrocarbonée comportant de 2 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un groupement choisi parmi $-O-$, $-S-$ et $-NR^h-$; où R^h répond à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement R^f ;

(iii) un groupement $-NR^iR^j$, dans lequel :

- R^i et R^j , représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi un groupement alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, ester, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien encore un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle ; ou
- R^i et R^j forment ensemble une chaîne hydrocarbonée, comportant de 2 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un groupement $-O-$, $-S-$, ou $-NR^h-$, où R^h répond à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement R^f ,

- Z_4 représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou cycloalkyle, et

- R_f représente

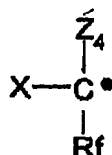
- (i) un atome d'halogène, de préférence le fluor ;
- (ii) fluoroalkyle ;
- (iii) un radical aryle poly- ou per-halogéné, ou

126

- (iv) un radical choisi parmi $R_A\text{-CF}_2$, $R_A\text{-CF}_2\text{-CF}_2\cdot$, $R_A\text{-CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\cdot$, $\text{CF}_3\text{-C}(\text{R}_A)\text{F}\cdot$ et $(\text{CF}_3)\text{R}_A\cdot$ avec R_A choisi parmi un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés ou les hétérocycles,

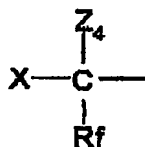
5

et les sels de tels composés,
à titre de source de radicaux :



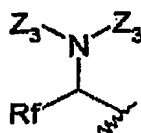
- 10 24. Utilisation selon la revendication 23, caractérisée en ce qu'il s'agit de l'utilisation d'un composé de formule (Ia), à titre de source de radicaux $(\text{Z}_2\text{Z}_3\text{N})(\text{Rf})(\text{Z}_4)\text{C}\cdot$.

- 15 25. Utilisation selon la revendication 23 pour introduire sur une oléfine un groupement :

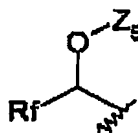


26. Utilisation selon la revendication 25, pour introduire un groupement $(\text{Z}_2\text{Z}_3\text{N})(\text{Rf})(\text{Z}_4)\text{C}-$ sur une oléfine.

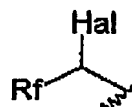
- 20 27. Utilisation selon la revendication 25 pour introduire sur une oléfine un des groupements suivants :



(1a)



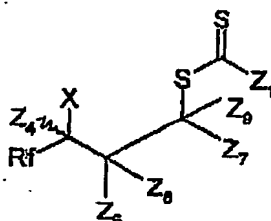
(1b)



(1c)

28. Composé de formule (II) :

127



Formule (II)

dans laquelle :

- X est ou comporte un atome métalloïde choisi parmi les halogènes (Hal) choisis parmi Cl, Br et I, les chalcogènes ou les métalloïdes de la colonne de l'azote, le groupe X étant porteur de la liaison avec le reste de la molécule,

- Rf représente

- (i) un atome d'halogène, de préférence le fluor ;
- (ii) halogénoalkyle ;
- (iii) un radical aryle poly- ou per-halogéné, ou
- (iv) un radical choisi parmi R_A-CF_2 , $R_A-CF_2-CF_2-$, $R_A-CF_2-CF(CF_3)-$, $CF_3-C(R_A)F-$ et $(CF_3)R_A-$ avec R_A choisi parmi un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés ou les hétérocycles,

- Z_1 et Z_4 sont tels que définis dans les revendications 1 à 18,

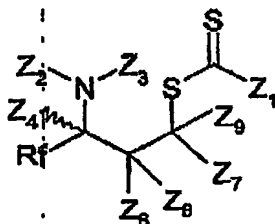
- Z_6 , Z_7 , Z_8 et Z_9 représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle, une chaîne polymère, un groupe $-(CH_2)_m-OR^k$, $-(CH_2)_m-CH(OR^k)(OR^l)$, $CH(OR^k)(OR^l)-$, $-(CH_2)_m-SR^k$, $-(CH_2)_m-SO_3R^k$, $-(CH_2)_m-NO_2$, $-(CH_2)_m-CN$, $-(CH_2)_m-R^k$, $-[(CH_2)_m-P(O)(OR^k)(OR^l)]$, $(CH_2)_m-SiR^kR^lR^m$, $-(CH_2)_m-COOR^k$, $-(CH_2)_m-NCOR^k$, $-(CH_2)_m-NR^kR^l$, dans lesquels :

- R^k , R^l et R^m désignent chacun de façon indépendante un groupe alkyle, acyle, aryle, alcényle, alcynyle, aralkyle, alkaryle, alkylsulfonyle, arylsulfonyle, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle,
- ou bien R^k et R^l forment ensemble avec l'atome auquel ils sont rattachés, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle;

• m désignant un nombre entier supérieur ou égal à 1,
ou bien Z_6 , Z_7 , Z_8 et Z_9 forment deux à deux un ou plusieurs cycle(s)
hydrocarboné(s) ou hétérocycle(s), les groupes Z_6 , Z_7 , Z_8 et Z_9 ne formant
pas de cycle étant choisis parmi les radicaux précités.

29. Composé selon la revendication 28, dans laquelle X représente un groupe
- NZ_2Z_3 , - OZ_5 ou Hal choisi parmi Cl, Br et I, où Z_2 , Z_3 , Z_5 et Hal sont tels que
définis dans les revendications 2 à 18.

30. Composé selon l'une quelconque des revendications 28 ou 29, caractérisé en
ce qu'il répond à la formule (IIa) :



Formule (IIa)

dans laquelle Z_1 , Z_2 , Z_3 , Z_4 , Z_6 , Z_7 , Z_8 , Z_9 et Rf sont tels que définis dans l'une
quelconque des revendications 28 ou 29.

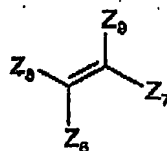
31. Composé selon l'une quelconque des revendications 28 à 30 choisi parmi
les composés suivants:

- l'ester de l'acide S-[1-(2-acétylamino-3,3,3-trifluoro-propyl)-4-oxo-pentyl] dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide S-[5-(1-acétylamino-2,2,2-trifluoro-éthyl)-2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl] dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide 3-acétylamino-1-éthoxythiocarbonylsulfanyl-4,4,4-trifluoro-butyle acétique,
- l'ester de l'acide S-(3-acétylamino-4,4,4-trifluoro-1-triméthyl-silanylméthyl-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide S-(3-acétylamino-1-cyanométhyl-4,4,4-trifluoro-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylique,

- l'ester de l'acide S-(3-acétylamino-1-diéthoxyméthyl-4,4,4-trifluoro-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide S-[3-acétylamino-1-(1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-ylméthyl)-4,4,4-trifluoro-butyl] dithiocarbonique ester O-éthylique,
- 5 - l'ester de l'acide (4-acétylamino-2-éthoxythiocarbonylsulfanyl-5,5,5-trifluoro-pentyl)-phosphonique diéthylique,
- l'ester de l'acide 4-acétylamino-2-éthoxythiocarbonylsulfanyl-5,5,5-trifluoro-pentyl acétique,
- l'ester de l'acide S-[3-acétylamino-4,4,4-trifluoro-1-(2-oxo-pyrrolidin-10 1yl)-butyl] dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide S-[3-acétylamino-1-[(4-bromo-phényl) méthane-sulfonyl-amino]-méthyl]-4,4,4-trifluoro-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide dithiocarbonique S-[1-(2-acétylamino-3,3,3-trifluoro-15 propyl)-2-phényl-cyclopropane] O-éthyle,
- l'ester de l'acide acétique 4-benzoylamino-2-éthoxythio-carbonyl-sulfanyl-5,5,5-trifluoro-butyle,
- l'ester 4-tertbutyloxycarbamate-2-éthoxythiocarbonyl-sulfanyl-5,5,5-trifluoro-pentylque de l'acide acétique,
- 20 - l'ester O-éthylique S-(3-tertbutyloxycarbamate-1-diéthoxy-méthyl-4,4,4-trifluoro-butyle de l'acide dithiocarbonique,
- le diester de O-éthyle et de S-(3-tertbutyl-oxycarbamate-1-diéthoxy-méthyl-4,4,4-trifluoro-pentyle) de l'acide dithio-carbonique,
- l'ester de 3-acétyl-1-éthoxythiocarbonylsulfanyl-4,4,4-trifluoro-butyle 25 de l'acide acétique,
- le diester de O-éthyle et de S-(3-acétyl-1-diéthoxyméthyl-4,4,4-trifluoro-pentyle) de l'acide dithiocarbonique,
- l'ester de O-éthyle et de S-(3-acétyl-1-cyanométhyl-4,4,4-trifluoro)butyle de l'acide dithiocarbonique,
- 30 - le diester de O-éthyle et de S-1-(2-acétyl-3,3,3-trifluoro-propyl)-4-oxo-pentyle de l'acide dithiocarbonique,
- l'ester de 4-[4-bromo-phényl)-méthanesulfonyl-amino]-3-éthoxy-carbonylsulfanyl-1-trifluorométhyl-butyle de l'acide acétique,

- le diester de O-éthyle et de S-3-chloro-4,4,4-trifluoro-1-triméthylsilanylméthylbutyle de l'acide dithiocarbonique,
- l'ester de 4-chloro-2-éthoxythiocarbonylsulfanyl-5,5,5-trifluoro-pentyle de l'acide acétique,
- 5 - l'ester de O-éthyle et de S-3-chloro-1-(1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-ylméthyl)-4,4,4-trifluoro-butyle de l'acide dithio-carbonique,
- le diester de O-éthyle et de S-1-(2-chloro-3,3,3-trifluoro-propyl)-4-oxo-pentyle de l'acide dithiocarbonique,
- l'ester de diméthyle et de 4-Chloro-2-éthoxythiocarbonyl-sulfanyl-10 5,5,5-trifluoro-pentyle de l'acide phosphonique,
- le diester de O-éthyle et de S-3-chloro-1-cyanométhyl-4,4,4-trifluoro-butyle de l'acide dithiocarbonique,
- le diester de O-éthyle et de S-3-chloro-1-diéthoxyméthyl-4,4,4-trifluoro-pentyle de l'acide dithiocarbonique,
- 15 - le diester de O-éthyle et de S-3-chloro-1-(4-chloro-phénoxyméthyl)-4,4,4-trifluoro-butyle de l'acide dithio-carbonique,
- le diester de O-éthyle et de S-3-chloro-4,4,4-trifluoro-1-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-butyle de l'acide dithiocarbonique.

20 32. Procédé de préparation d'un composé de formule (II), ledit procédé comprenant la mise en réaction d'un composé de formule (I), avec au moins une oléfine de formule (III) :



Formule (III)

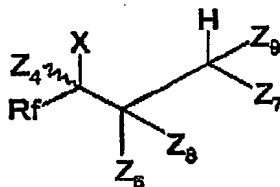
25 dans laquelle Z₆, Z₇, Z₈ et Z₉ sont tels que définis dans l'une quelconque des revendications 28 à 31, en présence d'une source de radicaux libres, dans un solvant organique inerte vis-à-vis des radicaux, et la récupération dudit composé de formule générale (II).

33. Procédé selon la revendication 32, caractérisé en ce que l'oléfine de formule (III) mise en œuvre est choisie parmi : acétate de vinyle, hex-5-èn-2-one, acétate d'allyle, vinyltriméthylsilane, but-3-ènenitrile, 3,3-diéthoxypropène, diéthyle allylphosphonate.

5

34. Composé de formule générale (II) susceptible d'être obtenu selon le procédé tel que défini dans les revendications 32 à 33.

35. Procédé de préparation d'un composé de formule générale (IV) :



Formule (IV)

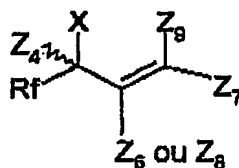
10

dans laquelle X, Rf, Z₄, Z₆, Z₇, Z₈ et Z₉ sont tels que définis dans l'une quelconque des revendications 28 à 31,

ledit procédé comprenant la mise en œuvre d'un composé de formule (II) selon l'une quelconque des revendications 28 à 31 dans une réaction de réduction.

15

36. Procédé de préparation d'un composé de formule générale (V) :



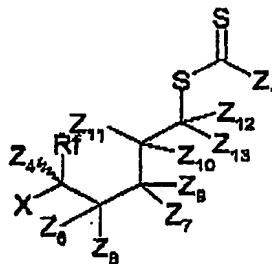
Formule (V)

20 dans laquelle Rf, X, Z₄, Z₆, Z₇, Z₈ et Z₉ sont tels que définis dans les revendications 28 à 31,

ledit procédé comprenant la mise en œuvre d'un composé de formule (II) dans laquelle l'un au moins des groupes Z₆ et Z₈ représente un atome d'hydrogène selon l'une quelconque des revendications 28 à 31 dans une réaction

25 d'élimination.

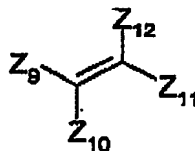
37. Procédé de préparation d'un composé de formule générale (VI) :



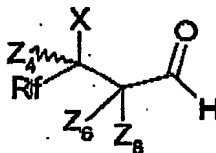
Formule (VI)

5 dans laquelle Rf, X, Z₄, Z₆, Z₇, Z₈ et Z₉ sont tels que définis dans les revendications 28 à 31, Z₁₀, Z₁₁, Z₁₂ et Z₁₃ répondant aux définitions précitées pour Z₆, Z₇, Z₈ et Z₉.

ledit procédé comprenant la mise en oeuvre d'un composé de formule (II) selon l'une quelconque des revendications 28 à 31 dans une réaction d'addition
10 radicalaire sur une oléfine de formule:



38. Procédé de préparation d'un composé de formule générale (VII) :



Formule (VII)

15

dans laquelle Rf, X, Z₄, Z₆, Z₈ sont tels que définis dans les revendications 28 à 31,

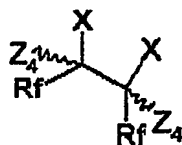
ledit procédé comprenant la mise en réaction d'un composé de formule (II) dans laquelle Z₇ et Z₉ représentent chacun un atome d'hydrogène et un
20 groupement acyloxy, en présence d'un acide organique ou minéral.

39. Composé choisi parmi:

- le N-[3-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-trifluorométhyl-allyl] acétamide,

- le *N*-[4-(1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-1-trifluorométhyl-butyl] acétamide,
- l'ester de l'acide *S*-{1-[5-(1-acétylamino-2,2,2-trifluoro-éthyl)-2-oxo-[1,3]dioxolan-4-ylméthyl]-2,2-diéthoxy-éthyl} dithiocarbonique ester *O*-éthylrique,
- le *N*-[1-(5-bromo-1-méthanesulfonyl-2,3-dihydro-1H-indol-3-ylméthyl)-2,2,2-trifluoro-éthyl]-acétamide,
- le *N*-(3,3-diméthoxy-1-trifluorométhyl-propyl)-acétamide,
- l'ester de l'acide *S*-{2-[5-(1-acétylamino-2,2,2-trifluoro-éthyl)-2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl]-1-triméthylsilanylméthyl-éthyl} dithiocarbonique ester *O*-éthylrique,
- *N*-[1-(5-éthoxy-2-oxo-[1,3]dithiolan-4-ylméthyl)-2,2,2-trifluoro-éthyl]-acétamide,
- l'ester 4-benzoylamino-5,5,5-trifluoro-butylrique de l'acide acétique,
- 4-acétyl-5,5,5-trifluoro-pent-1-ène,
- l'ester de 1-[5-bromo-1-méthanesulfonyl-2,3-dihydro-1H-indol-3-ylméthyl)-2,2,2-trifluoro-éthyle] de l'acide acétique,
- l'ester de 2-benzoxo-3,3,3-trifluoro-1-trifluorométhyl-propyle de l'acide benzoïque,
- 1-(3-chloro-4,4,4-trifluoro-but-1-ényl)-pyrrolidin-2-one,
- 2-(4-chloro-5,5,5-trifluoro-pentyl)-isoindole-1,3-dione.

40. Composé de formule générale (VIII) :



Formule (VIII)

dans laquelle Z_4 est tel que défini dans les revendications 1 à 18,

- X représente un groupe $-NZ_2Z_3$, $-OZ_3$ ou un atome d'halogène (Hal) choisi parmi Br et I, où

- Z_2 et Z_3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe choisi parmi les alkyles, cycloalkyles, aryles, et les groupements électroattracteurs, étant entendu que l'un au moins des

radicaux Z_2 et Z_3 présente avantageusement un effet électroattracteur vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'azote auquel ils sont liés,

- Z_2 et Z_3 peuvent être liés pour former un hétérocycle avec l'atome d'azote,

- Z_5 représente un atome d'hydrogène un groupe choisi parmi les alkyles,

5 cycloalkyles, aryles ou les groupements électroattracteurs vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'oxygène auquel il est lié ;

- et R_f représente

(i) un atome de fluor ;

(ii) un fluoroalkyle ;

10 (iii) un radical aryle poly-ou per-halogéné, ou

(iv) un radical choisi parmi R_A-CF_2 , $R_A-CF_2-CF_2-$, $R_A-CF_2-CF(CF_3)-$, $CF_3-C(R_A)F-$ et $(CF_3)R_A-$ avec R_A choisi parmi un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés ou les hétérocycles,

15 ou $(CF_3)R_A-$ avec R_A choisi parmi un groupe alkyle, acyle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés ou les hétérocycles.

41. Composé selon la revendication 40, dans laquelle X représente NZ_2Z_3 ou
20 OZ_5 , Z_2 , Z_3 et Z_5 étant tels que définis dans les revendications 2 à 18.

42. Composé selon la revendication 41 dans laquelle X représente $-NZ_2Z_3$.

25 43. Procédé de préparation d'au moins un composé de formule générale (VIII) tel que défini dans l'une des revendications 40 à 42, ledit procédé comprenant une étape de dimérisation radicalaire d'un composé de formule générale (I) tel que défini dans les revendications 1 à 18, et la récupération dudit composé de formule (VIII).

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.